

corr. US 6,200,947

②

P.5

CORROSION PREVENTIVE FOR METAL AND CLEANING SOLUTION

Patent number: JP2000273663 (A)
Publication date: 2000-10-03
Inventor(s): TAKASHIMA MASAYUKI; SARARA KENICHI
Applicant(s): SUMITOMO CHEMICAL CO

Also published as:

JP4114296 (B2)

Classification:

- international: B08B3/08; C11D7/34; C23F11/04; C23F11/06; C23F11/16;
C23G1/06; C23G1/18; C23G5/032; H01L21/304; B08B3/08;
C11D7/22; C23F11/04; C23F11/06; C23F11/10; C23G1/02;
C23G1/14; C23G5/00; H01L21/02; (IPC1-7): B08B3/08;
C23F11/16; C11D7/34; C23F11/04; C23F11/06; C23G1/06;
C23G1/18; C23G5/032; H01L21/304

- european:**Application number:** JP20000003568 20000112**Priority number(s):** JP20000003568 20000112; JP19990011740 19990120**Abstract of JP 2000273663 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a corrosion preventive for metal small in the fear of giving harmful influence on the health of man and an ecosystem through water environments compared to the conventional case and to provide a cleaning soln. suitable for the cleaning of a semiconductor device consisting essentially of the corrosion preventive. **SOLUTION:** This corrosion preventive for metal is the one contg. an aliphatic alcohol compd. which is a compd. contg. at least one mercapto in a molecule, in which the number of carbon composing the compd. is ≥ 2 , and carbon to which the mercapto group is bonded and carbon to which a hydroxyl group is bonded are adjacently bonded. The cleaning soln. is the one contg. the above corrosion preventive. As to the method for cleaning a semiconductor device, a semiconductor device is cleaned with the above cleaning soln.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273663

(P2000-273663A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 F 11/16		C 2 3 F 11/16	
C 1 1 D 7/34		C 1 1 D 7/34	
C 2 3 F 11/04		C 2 3 F 11/04	
11/06		11/06	
C 2 3 G 1/06		C 2 3 G 1/06	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-3568 (P2000-3568)

(22) 出願日 平成12年1月12日 (2000.1.12)

(31) 優先権主張番号 特願平11-11740

(32) 優先日 平成11年1月20日 (1999.1.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 高島 正之

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 讀良 憲一

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 金属の腐食防止剤及び洗浄液

(57) 【要約】

【課題】従来以上に水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ない金属の腐食防止剤、及び該腐食防止剤を主成分とする半導体デバイスなどの洗浄に好適な洗浄液を提供する。

【解決手段】〔1〕分子内に少なくとも1つのメルカプト基を含む化合物であり、化合物を構成する炭素数が2以上であり、メルカプト基が結合している炭素と水酸基が結合している炭素とが隣接して結合している脂肪族アルコール系化合物を含有してなる金属の腐食防止剤。

〔2〕上記の腐食防止剤を含有してなる洗浄液。

〔3〕半導体デバイスを前記〔2〕記載の洗浄液で洗浄する半導体デバイスの洗浄方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に少なくとも1つのメルカプト基を含む化合物であり、化合物を構成する炭素数が2以上であり、メルカプト基が結合している炭素と水酸基が結合している炭素とが隣接して結合している、脂肪族アルコール系化合物を含有してなる金属の腐食防止剤。

【請求項2】脂肪族アルコール系化合物が2-メルカプトエタノール又はチオグリセロールである請求項1記載の腐食防止剤。

【請求項3】金属が、銅又は銅を含む合金である請求項1又は2記載の腐食防止剤。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の腐食防止剤を含有してなる洗浄液。

【請求項5】半導体デバイスの洗浄に用いる請求項4記載の洗浄液。

【請求項6】銅配線を有する半導体デバイスの洗浄に用いる請求項4記載の洗浄液。

【請求項7】洗浄液がアルカリ性溶液である請求項4～6のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項8】洗浄液が酸性溶液である請求項4～6のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項9】半導体デバイスを請求項4～8のいずれかに記載の洗浄液で洗浄する半導体デバイスの洗浄方法。

【請求項10】銅配線を有する半導体デバイスを請求項4～8のいずれかに記載の洗浄液で洗浄する半導体デバイスの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属の腐食防止剤及び洗浄液に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体デバイスなどの洗浄に用いられる金属腐食防止剤及び洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来半導体デバイスの配線形成は、配線となる金属をシリコンウエハー上に成膜し、リソグラフィ工程とドライエッチング工程を経ることで配線を形成し、配線間を絶縁膜で埋めるという方法が一般的であった。ところが近年、特殊な研磨剤と研磨用パッドを用いた化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと略記することがある）が開発され、このCMPを用いたダマシン方法による配線形成法が注目されるようになってきた。この方法は、最初に絶縁膜を形成し、その後リソグラフィ工程とドライエッチング工程により配線溝を形成し、その後金属を成膜することで溝内に金属を埋め込み、その後CMPにより溝以外の金属膜を研磨除去するというものである。

【0003】しかしながら、このCMPによる金属配線形成では、金属の研磨を行った後の研磨剤や研磨によって発生する研磨屑や、研磨剤や研磨パッド等に含まれる金属不純物等が、ウエハー表面や裏面に多数付着するた

め、研磨後の表面を洗浄する必要がある。

【0004】一般的にウエハー表面の粒子を除去するためには、一度表面から離れた粒子を再付着させないことが重要であるので、アルカリ性溶液で洗浄を行うことが望ましい。また、金属不純物を除去するためには、金属の溶解力の強い酸性溶液で行うことが望ましい。

【0005】しかしながら、金属はアルカリ溶液や酸性溶液には容易に腐食されることが知られており、通常これらの溶液で金属配線が露出しているウエハー表面を洗浄した場合、洗浄後の金属表面が腐食により侵食され、配線抵抗が増大したり、断線を引き起こしてしまうといった問題が発生する。

【0006】また、金属を腐食させないための腐食防止剤としては、たとえばベンゾトリアゾールや5-メチルベンズイミダゾールといった芳香族炭化水素類の化合物が知られており、これらの腐食防止剤添加による試みも検討されている。しかしながら、近年環境中に放出されている多種多様な化学物質の、人の健康や生態系に与える影響について検討が進められており、金属の腐食防止剤としても、従来以上に水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ないものが求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来以上に水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ない金属の腐食防止剤、及び該腐食防止剤を主成分とする半導体デバイスなどの洗浄に好適な洗浄液を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記したような問題点がない金属腐食防止剤について鋭意検討を重ねた結果、メルカプト基が結合している炭素と水酸基が結合している炭素とが隣接して結合している化合物が、金属腐食性を有さず、半導体デバイスなどの洗浄に好適であり、しかも従来以上に水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ないことを見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、〔1〕分子内に少なくとも1つのメルカプト基を含む化合物であり、化合物を構成する炭素数が2以上であり、メルカプト基が結合している炭素と水酸基が結合している炭素とが隣接して結合している脂肪族アルコール系化合物を含有してなる金属の腐食防止剤に係るものである。

【0009】また、本発明は、〔2〕上記の腐食防止剤を含有してなる洗浄液に係るものである。さらに、本発明は、〔3〕半導体デバイスを前記〔2〕記載の洗浄液で洗浄する半導体デバイスの洗浄方法に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の腐食防止剤は、分子内に

少なくとも1つのメルカプト基を含む脂肪族アルコール系化合物からなる。該脂肪族アルコール系化合物は、炭素数が2以上であり、メルカプト基が結合している炭素と水酸基と結合している炭素が隣接して結合していること、すなわち該両炭素が直接結合していることが、良好な腐食防止効果を発揮するため必要である。該脂肪族アルコール系化合物の好ましい具体例としては、2-メルカプトエタノール又はチオグリセロールをあげることができる。

【0011】本発明の腐食防止剤は、金属の腐食を防止するものであるが、該金属としては銅又は銅を含む合金をあげることができる。

【0012】本発明の腐食防止剤は、洗浄液に含有させることにより、腐食性を有さない洗浄液を提供することができる。ここで洗浄液としては、半導体デバイス用の洗浄液をあげることができる。特に、銅配線を有する半導体デバイス用の洗浄液として用いることにより、本発明の特徴を十分に発揮することができる。洗浄液としては、アルカリ性溶液又は酸性溶液のいずれも使用できる。

【0013】洗浄液中における腐食防止剤の濃度は、0.0001～10重量%が好ましく、更に好ましくは0.001～1重量%である。該濃度が低すぎると十分な腐食防止効果を得ることができない場合があり、一方該濃度が高すぎると、腐食防止効果の更なる向上は発現できず、メルカプト基を含む化合物特有の臭気により、洗浄液の取扱いが困難になる場合がある。

【0014】洗浄液を得るには、洗浄液に本発明の腐食防止剤を添加して攪拌し、腐食防止剤を溶解させればよい。

【0015】本発明の洗浄液を用いる方法は、特に制限はなく、通常の洗浄法を用いることができる。

【0016】上記腐食防止剤を添加する洗浄液としては、ウエハー上の微粒子除去性に有効であるが、銅配線の腐食が発生しやすいアルカリ性溶液や、ウエハー上の金属不純物除去性に有効であるが、同じく銅配線の腐食が発生しやすい酸性溶液中に添加することが望ましい。

【0017】アルカリ性溶液としては特に制限はなく、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化アンモニウムといった無機化合物の水溶液や、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリンといった有機化合物の水溶液を用いることができる。中でも、半導体デバイス用として、金属不純物や微粒子を除去、精製された水酸化アンモニウムや水酸化テトラメチルアンモニウム、コリンといった化合物の水溶液を用いることが好ましい。

【0018】酸性溶液としても特に制限はなく、塩酸やフッ酸、硫酸や硝酸のような無機系の酸性溶液や、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、リンゴ酸、フマル酸、マレイン酸といった有機系の酸性溶液を用いることができ。中でも、半導体デバイス用として、金属不純物や微

粒子を除去、精製された塩酸、フッ酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、クエン酸といった酸性の水溶液を用いることが好ましい。

【0019】また、これら腐食防止剤を添加したアルカリ性溶液や酸性溶液は、そのまま使用する他に、腐食抑制剤の性能を妨害しないその他の薬液と混合して使用してもよい。中でも、半導体デバイス用として精製された、過酸化水素水、フッ化アンモニウム等と混合して使用してもよい。

【0020】上記腐食防止剤を添加した洗浄液によるウエハーの洗浄には、ウエハーを洗浄液に直接浸漬することによる浸漬洗浄法や、浸漬洗浄法に超音波照射を併用した方法、洗浄液をウエハー表面に吹きかけながらブラシにより洗浄するブラシ洗浄法や、ブラシ洗浄と超音波照射を併用する方法等を用いることができる。洗浄する際に洗浄液を加熱することもできる。

【0021】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20 実施例1、2及び比較例1～5

0.1重量%のアンモニア水を洗浄液とし、表1に記載した本発明の腐食防止剤を所定量添加し、本発明の腐食防止効果をもつ洗浄液とした。比較として、腐食防止剤を添加しないままの洗浄液、本発明の腐食防止剤に化学構造的に類似の化合物を添加した洗浄液、及び芳香族炭化水素類の腐食防止剤としてベンゾトリアゾールを添加した洗浄液をそれぞれ調製した。この洗浄液中に、スパッタ法によりCu膜10000Åを成膜したシリコンウエハーを試験片として30分間浸漬し、浸漬前後のCu膜の膜厚を測定し、膜厚変化量から溶解速度を算出し、腐食防止効果を判定した。また、浸漬前後の表面を電子顕微鏡で観察し、Cu膜表面の状態を観察した。なお、膜厚の測定にはナブソン社製のシート抵抗測定装置を用い、シート抵抗値の値より膜厚換算する方法を用いた。

30 膜の膜厚を測定し、膜厚変化量から溶解速度を算出し、腐食防止効果を判定した。また、浸漬前後の表面を電子顕微鏡で観察し、Cu膜表面の状態を観察した。なお、膜厚の測定にはナブソン社製のシート抵抗測定装置を用い、シート抵抗値の値より膜厚換算する方法を用いた。

【0022】結果を表1に示す。表1より、本発明の腐食防止剤が、アルカリ溶液による銅腐食防止に極めて有効であることが確認され、また、ベンゾトリアゾールのような芳香族化合物ではないことから、従来以上に水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ない。

【0023】実施例3、4及び比較例6、7

0.1重量%のフッ酸水溶液、又は1重量%の塩酸水溶液を洗浄液とし、表2に記載した本発明の腐食防止剤を所定量添加し、本発明の腐食防止効果をもつ洗浄液とした。比較として、腐食防止剤を添加しないままの洗浄液を調製した。この洗浄液中に、スパッタ法によりCu膜10000Åを成膜したシリコンウエハーを試験片として30分間浸漬し、浸漬前後のCu膜の膜厚を測定し、膜厚変化量から溶解速度を算出し、腐食防止効果を判定

した。また、浸漬前後の表面を電子顕微鏡で観察し、Cu膜表面の表面状態を観察した。結果を表2に示す。表2より、本発明腐食防止剤が、酸性溶液による銅腐食防*

*止に極めて有効であることが確認される。

【0024】

【表1】

	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
腐食防止剤							
種類	*1	*2	-	*3	*4	*5	*6
濃度(重量%)	0.05	0.05	0	0.05	0.05	0.01	0.05
評価結果							
溶解速度(A/分)	5	5	13	13	12	5	71
表面状態	○	○	×	×	×	○	×

【0025】

※ ※【表2】

	実施例	比較例	実施例	比較例
	3	6	4	7
洗浄液	*7	*7	*8	*8
腐食防止剤				
種類	*1	-	*1	-
濃度(重量%)	0.05	0	0.05	0
評価結果				
溶解速度 (A/分)	5	15	0	16
表面状態	○	×	○	×

【0026】・腐食防止剤

- *1：チオグリセロール $\text{SHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$
 *2：2-メルカプトエタノール $\text{SHCH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$
 *3：グリセロール $\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$
 *4：チオグリコール酸 SHCH_2COOH
 *5：ベンゾトリアゾール $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$
 *6：3-メルカプト1-プロパノール $\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 ・洗浄液
 *7：0.1重量%フッ酸

★*8：1重量%塩酸

・表面状態

○：変化なし

×：表面荒れ

【0027】

【発明の効果】本発明により、従来以上に水環境を經由して人の健康や生態系に有害な影響を与える恐れが少ない金属の腐食防止剤、及び該腐食防止剤を主成分とする半導体デバイスなどの洗浄に好適な洗浄液を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 2 3 G 1/18

C 2 3 G 1/18

5/032

5/032

H 0 1 L 21/304

6 4 7

H 0 1 L 21/304

6 4 7 A

// B 0 8 B 3/08

B 0 8 B 3/08

Z